

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Mai 2005 (12.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/042644 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09C 1/40**,
1/00, 3/12, E04F 15/00, D21H 27/28

[DE/DE]; Mühlbacher Strasse 1, 01561 Lampertswalde
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/011285**

(74) Anwalt: **GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN
PROP ROOS**; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2003 (11.10.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
203 15 135.6 30. September 2003 (30.09.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KRONOSPAN TECHNICAL COMPANY LIM-
ITED** [CY/CY]; 2 Andrea Zakkou Street, Office 201, 2404
Nikosia (CY).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

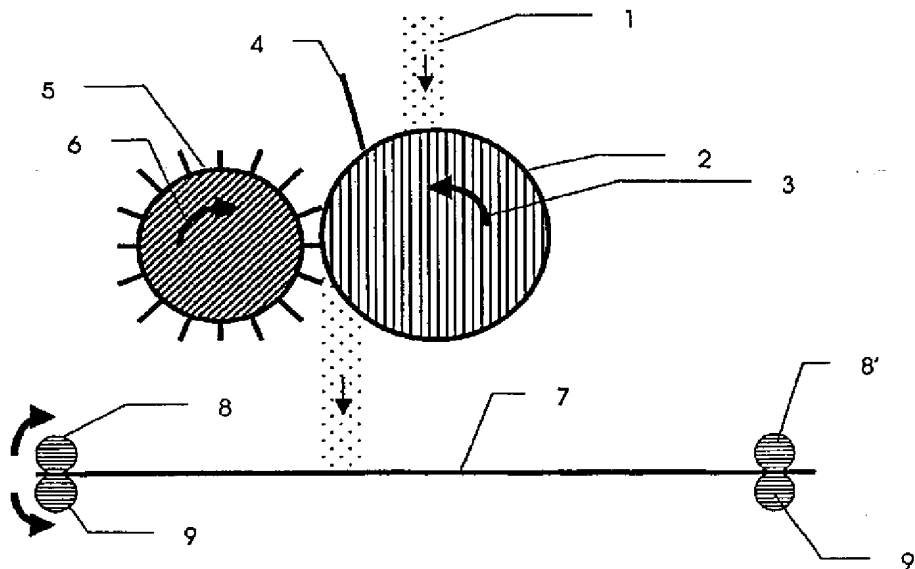
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DÖHRING, Dieter**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **DECORATIVE PAPER WITH SPRINKLED CORUNDUM, COATED WITH AN ADHESIVE**

(54) Bezeichnung: **DEKORPAPIER MIT AUFGESTREUTEM, MIT EINEM HAFTVERMITTLER BESCHICHTEZTEN
KORUND**



(57) Abstract: The invention relates to abrasion-resistant particles, coated with a preferably dry adhesive.

(57) Zusammenfassung: Abriebfeste Partikel, die mit einem Haftvermittler umhüllt sind, der bevorzugt getrocknet ist.

WO 2005/042644 A1



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

DEKORPAPIER MIT AUFGESTREUTEM, MIT EINEM HAFTVERMITTLER BESCHICHTEZEN KORUND

Die Erfindung bezieht sich auf abriebfeste Partikel, die für ein Verfahren zur Herstellung von Dekorpapier mit abriebfester Oberfläche benötigt werden. Die Erfindung betrifft ferner ein daraus hergestelltes Dekorpapier. Die US 4,940,503 offenbart ein Verfahren, bei dem abriebfeste Partikel wahlweise auf ein mit Melaminharz imprägniertes Overlay oder auf ein mit Melaminharz imprägniertes Dekorpapier aufgestreut werden. Overlay und Dekorpapier werden anschließend so miteinander verpresst, dass ein Dekorpapier mit abriebfester Oberfläche resultiert. Die Abriebfestigkeit, die mit einem solchen Verfahren erreicht werden kann, ist allerdings im Vergleich zu anderen Verfahren relativ gering.

Die WO 00/44576 A1 offenbart ein weiteres Verfahren, bei dem abriebfeste Partikel wie Korund auf das Imprägnierte Dekorpapier aufgestreut werden. Anschließend werden Fasern zusammen mit Harz aufgebracht und das Schichtsystem verpresst. Auch bei diesem Verfahren ist die Abriebfestigkeit vergleichsweise gering.

Die WO 00/44984 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem eine spezielle Dispersion, die abriebfeste Partikel wie Korund oder Siliziumkarbid enthält, auf ein Dekorpapier gesprüht wird. Das Dekorpapier wird wiederum bei der Fertigung eines Laminat - Fußbodenpaneels eingesetzt. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es zwar, hohe Abriebwerte zu erzielen. Nachteilhaft ist jedoch ein hoher apparativer Aufwand zu betreiben, da überschüssige Dispersion gehandhabt werden muss, Apparate für das gezielte Versprühen notwendig sind, eine ständige Durchmischung der Dispersion sichergestellt werden und schließlich ein hoher Trocknungsaufwand betrieben werden muss.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein einfach herzustellendes Dekorpapier mit hoher Abriebfestigkeit zu schaffen.

5 Erfindungsgemäß werden abriebfeste Partikel mit einem Haftvermittler umhüllt und die abriebfesten Partikel werden auf imprägniertes Dekorpapier oder auf ein imprägniertes Overlay gestreut. Anschließend werden Dekorpapier und Overlay miteinander verpresst. Sind die abriebfesten Partikel auf das Dekorpapier aufgestreut worden, so können anstelle eines Overlays beispielsweise
10 Fasern aufgestreut sowie ein Harz aufgebracht werden, um so eine Presse beim Verpressen vor Beschädigungen durch die abriebfesten Partikel zu schützen.

15 Durch Verwendung des Streuverfahrens gelingt im Vergleich zum Sprühverfahren, wie es aus der WO 00/44984 A1 bekannt ist, eine gleichmäßigere Verteilung des abriebfesten Materials. Auch ist der apparative Aufwand geringer. Das Umhüllen der Partikel mit einem Haftvermittler gelingt sehr einfach, da die Partikel lediglich in ein entsprechendes Bad vorübergehend eingetaucht werden müssen.
20 Dies ist technisch deutlich weniger aufwändig im Vergleich zum apparativen Aufwand, der gemäß der WO 00/44984 A1 erforderlich ist.

25 Um die abriebfesten Partikel besonders sicher dosieren zu können, werden die mit dem Haftvermittler versehenen Partikel bevorzugt vor dem Aufstreuen getrocknet. Im getrockneten und damit besonders gut dosierfähigen Zustand ummantelt der Haftvermittler die abriebfesten Partikel insbesondere vollständig, um so zu besonders guten Abriebwerten zu gelangen. Die abriebfesten Partikel
30 werden für diesen Zweck zunächst in eine Flüssigkeit getaucht, die im Wesentlichen aus dem Haftvermittler besteht. Alternativ werden die abriebfesten Partikel mit dem Haftvermittler besprüht. Dies ist immer noch weniger aufwändig im Vergleich zu dem Aufwand, der gemäß der WO 00/44984 A1 zu betreiben ist, da nicht auf Dosie-

5 rung und Umwälzung geachtet werden muss. Anschließend werden
die Partikel getrocknet und sind nun besonders gut einsatzfähig.
Die getrockneten, mit einem Haftvermittler versehenen abriebfesten
Partikel werden auf das Dekorpapier oder auf das Overlay aufge-
streut. Bevorzugt wird für das Aufstreuen eine Walze eingesetzt, die
10 mit Vertiefungen versehen ist, die insbesondere ungleichmäßig
verlaufen. Die Tiefe der Vertiefungen wird jedoch dabei im Wesent-
lichen beibehalten. Die mit dem Haftvermittler versehenen abrieb-
festen Partikel werden von oben auf die Walze aufgestreut und ge-
10 langen so in die Vertiefungen hinein. Mittels eines Rakels wird über-
schüssiges Material, also überschüssige mit einem Haftvermittler
versehene abriebfesten Partikel abgestreift. Anschließend gelangt
die sich drehende Walze zu einer Bürste, die die mit einem Haft-
vermittler versehenen abriebfesten Partikel herauskehrt.

15 Es handelt sich bei der Bürste bevorzugt um eine umlaufende Wal-
ze, die mit Borsten versehen ist, um so gleichmäßig die mit einem
Haftvermittler versehenen Partikel herauszukehren. Auf diese Weise
werden die abriebfesten Partikel gleichmäßig auf das Dekorpapier
20 oder auf das Overlaypapier aufgestreut und zwar bevorzugt mit
einer Menge von 18 bis 25 g/m² in Abhängigkeit von der ge-
wünschten Abriebklasse. Die Korngröße beträgt bevorzugt 90 bis
130 µm im Durchmesser. Wird der Durchmesser kleiner gewählt, so
wird eine relativ große Menge an abriebfesten Partikeln nebst Haft-
25 vermittler verbraucht. Wird der Durchmesser größer gewählt, so
können die abriebfesten Partikel das üblicherweise eingesetzte O-
verlay durchdringen und die Presse beschädigen.

30 Bevor das Papier, also das Dekorpapier oder das Overlay mit den
abriebfesten Partikeln bestreut wird, werden die jeweiligen Bahnen
durch ein Melaminharz oder eine Mischung hindurchgeführt, die
Melaminharz enthält. Durch den Haftvermittler gelingt es, die Ko-
rundpartikel bzw. das Siliziumkarbid in die Harzmatrix einzubinden.
Andernfalls verbleibt eine optisch sichtbare Grenzfläche zwischen

den abriebfesten Partikeln und dem Harz bzw. der Harzmatrix, was zu einer Vergrauung führt. Wird kein Haftvermittler eingesetzt, so können die abriebfesten Partikel aus der Matrix herausgerissen werden, was zu geringen Abriebwerten führt.

Besonders bevorzugt wird das abriebfeste Material auf das Dekorpapier aufgestreut, da die Praxis gezeigt hat, dass die abriebfesten Partikel die Presse eher schädigen können, wenn die abriebfesten Partikel unmittelbar auf das Overlay aufgestreut werden.

Schließlich werden Overlay und Dekorpapier so zusammengeführt und verpresst, dass die abriebfesten Partikel eine Zwischenlage bilden. Die Oberflächentemperatur beträgt während des Verpresens bevorzugt 180 bis 185 °C. Es werden typischerweise Drucke von 20 bis 35 bar eingesetzt. Die angegebene Temperatur ist von Vorteil, damit das Harzmaterial aushärtet. Der genannte Druck ist von Vorteil, um das Wasser, welches das Schichtsystem enthält, in flüssiger Form zu halten. Andernfalls würde es in gasförmiger Form entweichen und dabei eine raue Oberfläche erzeugen. Durch den hohen Druck wird ferner eine sehr homogene Oberfläche sichergestellt.

Besonders bevorzugt weist das Dekorpapier eine Masse von 20 bis 60 g/m² auf, um so mit geringen Harzmengen auskommen zu können. Das Dekorpapier ist bevorzugt mit Acrylat oder einer Acrylat haltigen Dispersion gefüllt, um so die benötigte Menge an relativ teurem Melaminharz weiter reduzieren zu können. Das Acrylat bzw. die Dispersion wird in das Dekorpapier insbesondere von beiden Seiten hineingepresst, um so sicherzustellen, dass dieses in das Innere des Papiers gelangt. Die WO 02/079 571 A1 offenbart geeignete Zusammensetzungen sowie ein Verfahren, um das Acrylat bzw. die Dispersion im Sinne der vorliegenden Erfindung ins Innere des Papiers zu bringen.

Während des Aufstreuens werden bevorzugt seitlich der Papiere (Overlay oder Dekorpapier) Trichter bereitgestellt, über die überschüssige abriebfeste Partikel aufgefangen und abgeführt werden. Auf diese Weise gelingt die Wiederverwertung der abriebfesten Partikel, soweit diese seitlich im Überschuss gestreut worden sind.

Im Vergleich zur Sprühtechnik, die aus der WO 00/44984 A1 bekannt ist, wird ein großer apparativer Aufwand vermieden. In Kombination mit Korund als abriebfestes Material gelingt durch die Erfindung erstmals die Bereitstellung brillanter Oberflächen bei Verwendung von dunklen Dekorpapieren.

Als abriebfeste Partikel werden bevorzugt Korund- oder Aluminiumoxidpartikel vorgesehen, da sich alternative Materialien wie Siliziumkarbid leichter in eine Harzmatrix einbauen lassen. Siliziumkarbid weist jedoch gegenüber Korund oder Aluminiumoxid den Nachteil auf, dass es sich um dunkle Partikel handelt, die insbesondere bei hellen Dekoren gut sichtbar sind. In der Regel ist Siliziumkarbid daher aus optischen Gründen weniger geeignet.

Beim Imprägnieren wird Dekorpapier typischerweise mit 100 bis 120 Gew.-% Harz bezogen auf das Dekorpapier versehen. Liegt also das Flächengewicht des Dekorpapiers zum Beispiel bei 100 g/m^2 , so wird 100 bis 120 g Harz eingesetzt. Wird dagegen Dekorpapier mit einem Gewicht von lediglich 30 g/m^2 vorgesehen und ist in das Papier ein Acrylat bzw. eine Acrylat haltige Dispersion hineingepresst worden, so kann die für das Imprägnieren benötigte Harzmenge auf 45 bis 55 Gew.-% reduziert werden.

Anstelle von Melaminharz können auch Mischharze eingesetzt werden. Typischerweise könnte ein solches Mischharz aus 70 bis 80 Gew.-% Harnstoffharz und 20 bis 30 Gew.-% Melaminharz bestehen, um so die Kosten für das Harz zu senken. Dekorpapier wird bevorzugt mit einem Mischharz imprägniert, weil so Kosten gespart wer-

den können. Ein Overlay wird bevorzugt mit reinem Melmainharz imprägniert, um so die gewünschten Oberflächeneigenschaften bereitzustellen. Insbesondere kommt es bei der Oberfläche nämlich auf Unempfindlichkeit gegenüber Fleckenbildung sowie auf Chemikalienbeständigkeit an. Auch schützt Melaminharz die Oberfläche besonders gut gegen Feuchtigkeit.

Es resultiert ein Dekorpapier, bei dem Korund in einer Ebene liegt. Dies liegt daran, dass Korund auf das Papier aufgestreut worden ist. Dies kann mit dem Mikroskop festgestellt werden. Außerdem kann der Haftvermittler beim fertigen Produkt festgestellt werden, der die abriebfesten Partikel umhüllt.

Es werden als Haftvermittler solche auf einer Silan-Basis bevorzugt, weil diese Haftvermittler besonders gut geeignet sind, um auf der einen Seite am Korund oder Aluminiumoxid anzuhafte und auf der anderen Seite mit den eingesetzten Harzen in gewünschter Weise wechselwirken, um die gewünschte Haftung und damit die gewünschte Abriebfestigkeit herbeizuführen.

Grundsätzlich sind auch andere Haftvermittler geeignet. Als besonders geeignet hat sich jedoch ein Amino-Silan-Haftvermittler herausgestellt.

Es zeigen:

Fig. 1: Vorrichtung zum Aufstreuen von abriebfesten Partikeln auf ein Papier;

Fig. 2: hergestelltes Papier;

Fig. 3: Paneel mit hergestelltem Papier.

Abriebfeste Partikel 1 aus Korund mit einem Durchmesser von 90 bis 130 μm wurden mit einem Silanhaftvermittler umhüllt und getrocknet. Die abriebfesten Partikel 1 befinden sich nun in einem rieselfähigen Zustand und werden auf eine Walze 2 aufgestreut,

wie die Figur 1 im Querschnitt verdeutlicht. Die Walze 2 weist an der Oberfläche nicht dargestellte Vertiefungen auf. Durch das langsame Drehen der Walze 2 gegen den Uhrzeigersinn entlang des Pfeils 3 gelangen die aufgestreuten Partikel zu einem Raker 4, der an der Walze 2 mit einem offenen Ende anliegt. Durch den Raker wird sichergestellt, dass die abriebfesten Partikel 1 gleichmäßig und vollständig die Vertiefungen auffüllen. Von hier aus werden die abriebfesten Partikel zu einer schnell drehenden Bürste 5 weiter transportiert, die sich im Beispielsfall mit dem Uhrzeigersinn in Richtung des Pfeils 6 dreht. Die abriebfesten Partikel werden so vollständig aus den Vertiefungen herausgekehrt und gelangen so auf die Oberfläche eines Dekorpapiers 7. Das Dekorpapier wird mit Hilfe von sich geeignet drehenden Walzen 8 und 9 unterhalb der Walze geführt. Das Dekorpapier 7 wurde unmittelbar zuvor mit einer Mischung aus 25 Gew.-% Melaminharz und 74 Gew.-% Harnstoffharz imprägniert. Das Dekorpapier weist ein Flächengewicht von 30 g/m² auf und weist im Inneren Acrylat auf. Der Harzauftrag beträgt bei der Imprägnierung 15 g pro Quadratmeter Papler.

Es gelingt so, dass Papier besonders gleichmäßig mit abriebfesten Partikeln zu bestreuen. Die abriebfesten Partikel 1 grenzen dabei an die Seite mit dem aufgedruckten Dekor an.

Anschließend wird ein Overlay 10, welches mit einem Melaminharz imprägniert worden ist, über die abriebfesten Partikel 1 gelegt und das Schichtsystem unter Zufuhr von Wärme bei Drucken von 30 bar und Temperaturen von 180 °C verpresst. Es resultiert der schematisch in Figur 2 gezeigte Aufbau, bei dem nun die abriebfesten Partikel fest in der Harzmatrix 11 verankert sind. Die abriebfesten Partikel 1 befinden sich in einer Ebene.

Das so mit einer abriebfesten Schicht versehene Dekorpapier 12 wird nun mit einer Basisplatte 13 aus HDF und einem Gegenzugpapier 14 verpresst. Anschließend werden Paneele gewünschter Grö-

Be von typischerweise 20 bis 40 cm Breite und einer Länge von typischerweise 80 cm bis 160 cm ausgesägt und seitlich mit Kuppelungsmitteln wie Nut 15 oder Feder 16 versehen. Bevorzugt weisen Nut und Feder weitere nicht dargestellte Verriegelungsmittel auf, die zwei Paneele formschlüssig miteinander so verbinden können, so dass eine Verriegelung parallel zur Oberfläche der Paneele vorliegt. Solche Verriegelungen sind beispielsweise aus der WO 02/079 571 A1 bekannt.

Das Gegenzugpapier weist insbesondere ein geringes Flächengewicht von 20 bis 60 g/m² auf und ist bevorzugt mit Acrylat versehen und mit einem Harnstoffharz oder einer Mischung, die überwiegend Harnstoffharz enthält, vor dem Verpressen imprägniert worden. Auf diese Weise werden die Kosten für die Aufbringung des Gegenzugpapiers minimiert, da vergleichsweise wenig, relativ zu anderen Harzen preiswertes Harz verwendet wird. Das Gegenzugpapier schützt ein Paneel vor Verzug.

Ansprüche

1. Abriebfeste Partikel (1), die mit einem Haftvermittler umhüllt sind, der bevorzugt getrocknet ist.
- 5 2. Abriebfeste Partikel (1) nach Anspruch 1, die einen Durchmesser von 50 bis 200 μm , bevorzugt von 90 bis 130 μm aufweisen.
3. Abriebfeste Partikel (1) nach Anspruch 1 oder 2, die mit einem Silan-Haftvermittler, bevorzugt mit einem Amino-Silan-Haftvermittler umhüllt sind.
- 10 4. Abriebfeste Partikel (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die aus Siliziumkarbid, bevorzugt aus Aluminiumoxid, besonders bevorzugt aus Korund bestehen.
5. Verfahren zur Herstellung von abriebfesten Partikeln (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die abriebfesten Partikel (1) mit einer Flüssigkeit versehen werden, die ganz oder im wesentlichen aus dem Haftvermittler besteht.
- 15 6. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, bei dem die mit der Flüssigkeit versehenen abriebfesten Partikel (1) getrocknet werden.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von einem Papier (7) mit abriebfester Oberfläche, indem das Papier mit Harz imprägniert wird, die abriebfesten Partikel (1) mit den Merkmalen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 auf das Papier aufgestreut werden und das Harz (11) ausgehärtet wird und zwar bevorzugt durch Verpressen mit einem weiteren imprägnierten Papier (10) oder mit Fasern und Harz unter Zufuhr von Wärme.
- 25

- 5 8. Papier (7) nach dem vorhergehenden Anspruch, welches 20 bis 200 g/m², bevorzugt bis 60 g/m², besonders bevorzugt 25 bis 40 g/m² schwer ist, wobei das Innere des Papiers (7) bevorzugt mit Acrylat oder einer Acrylat haltigen Dispersion gefüllt ist und wobei das Papier (7) bevorzugt nach einem der Ansprüche 7 oder 8 herstellbar ist.
- 10 9. Papier nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, insbesondere Dekorpapier (7), welches mit einem Overlay (10) oder Fasern verpresst ist, wobei sich die abriebfesten Partikel (1) zwischen dem Papier (7) und dem Overlay (10) bzw. den Fasern befinden.
10. Papier nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, bei dem die abriebfesten Partikel (1) in einer Ebene liegen.
- 15 11. Papier (7) nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, welches mit einer Harzmischung imprägniert ist, die ein Aminoharz sowie ein weiteres Harz und zwar insbesondere ein Harnstoffharz enthält und das mit einem Dekor versehen ist, wobei das Papier bevorzugt mit Overlay (10) oder Fasern verpresst ist, wobei das Overlay (10) oder die Fasern mit einem reinen Aminoharz imprägniert sind.
- 20 12. Laminatpaneel mit einem Papier (12) nach einem der fünf vorhergehenden Ansprüche, wobei das Papier (12) auf einer Basisplatte (13) insbesondere bestehend aus einem Holzwerkstoff wie HDF oder MDF aufgebracht ist, und die gegenüberliegende Seite der Basisplatte (12) bevorzugt mit einem Gegenzugpapier (14) versehen ist, welches insbesondere 20 bis 60 g/m² schwer ist.
- 25 13. Laminatpaneel nach dem vorhergehenden Anspruch mit seitlich angebrachten Kupplungselementen (15, 16) wie Nut und Feder sowie insbesondere weiteren Kupplungselemen-
- 30

ten, so dass zwei Laminatpaneele durch Formschluss miteinander sowohl senkrecht zur Paneeloberfläche als auch Parallel zur Paneeloberfläche verbunden werden können.

5 14. Laminatpaneel nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Gegenzugpapier (14) mit einem Harnstoffharz versehen ist.

10 15. Vorrichtung zur Herstellung eines Papiers nach einem der vorhergehenden ein Papler betreffenden Ansprüche, mit Mitteln zum Aufstreuen von abriebfesten Partikeln auf das Papier, insbesondere umfassend eine drehbare Walze (2) mit Vertiefungen und einer seitlich neben der Walze befindlichen Bürste (5), die so angeordnet ist, dass die Vertiefungen ausgebürstet werden können, sowie Mitteln (8, 9, 8', 9'), mit denen eine Papierbahn unterhalb der Walze entlang bewegt
15 werden kann.